



TITLE:

木材-水系に関する最近の研究：歐米における2,3の総合的報告に就て

AUTHOR(S):

中戸, 莞二

CITATION:

中戸, 莞二. 木材-水系に関する最近の研究：歐米における2,3の総合的報告に就て. 木材研究資料 1951, 3: 1-32

ISSUE DATE:

1951-11

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/51319>

RIGHT:

 綜 説

木材—水系に関する最近の研究

— 歐米における 2, 3 の総合的報告に就て —

中 戸 莞 二

(木材物理第 1 研究室)

Kanji NAKATO : Recent Studies on the Relation between Wood and Water Contained. — From Several Synthetic Records in Europe and America.

戦争による欧米との文化交流の中断は、真理の追求を至上の喜びとする学徒にとって論ずる迄もなく大きなマイナスであつた。それだけに平和の到来した今日夫々の分野に於ける欧米の研究方法の発展、研究の動向及び研究成果を識りたいと云ふ慾望は極めて大きい。幸に文献の入手の道が拓かれたとはいえ、我々の社会状況はその恵与を完璧に享ける程には安定していない現状であり、之に加うるに個々の研究報告を探索する前に先づ総論的な文献を通読し得たならば上記の慾望を充す上により効果的である。斯様な立場において、繊維素—水系就中木材—水系に関する欧米の代表的な研究者と目せらるべき人々として第 1 に A. J. STAMM (米), F. KOLLMANN (独) 及び W. W. BARKAS (英) を挙げるべきではないかと考える。幸に、STAMM は 1946 年に L. E. WISE の編纂した Wood Chemistry の 1 つの章を分担して 100 頁に亘る労作を発表し、又 KOLLMANN は 1944 年に木材の収着と膨潤に関する総論的な報告を発表している。一方、1932 年以来木材—水系に関して注目すべき報告*ををしているところの BARKAS は鋭意彼の“膨潤に対する力学的概念の導入”に専心してか未だ総論的な報告は見られない—1947 年の報告は稍総論的なものゝ様である—ようでもあり、その上遺憾乍ら 1941 年以降の彼の論文に未だ接し

* BARKAS ; Nature, 130 : 699 (1932), “, 135 : 545 (1935), Proc. Phys. Soc., 48 : 1 (1936), “, 49 : 237 (1937), Trans. Farad. Soc., 35 : 388 (1938), “, 36 : 824 (1940)

種々の加工並に処理を支配するものである。茲に最近迄無視されていた纖維素材料の界面性に考察を加える重要性がある。

1 氣體の吸着

纖維素材料における無極性氣體の吸着は、DAVIDSON (1927), STAMM (1929) 及び EMMETT & DE WITT (1941) によつて明かにされている様に、標準狀態下では全く或は殆ど行はれないが、溫度の降下により相當に著しくなり臨界溫度以下にいたつて極性氣體の場合と同様に著しくなる。極性又は半極性氣體の吸着は GRACE & MAASS (1932) に従うと無極性氣體の場合に較べて著しく強い。例えば、木綿の吸着量は空氣 (25°C, 76.0cmHg) では 0.0030 % (DAVIDSON (1927)) であるに反して塩酸ガス (22°C, 70.2cmHg) では 2.0 % である (GRACE & MAASS (1932))。

2 水蒸氣の收着

纖維素材料の收着と外圍の關係蒸氣壓との關係は古く MUELLER (1882), SCHLOESING (1893), MASSON & RICHARDS (1906) 等によつて研究されたが、その履歴現象 (hysteresis) は次の人々によつて認められた。即ち、履歴現象は鯨井、小林及び鳥山 (1923), URQUHART & WILLIAMS (1924~1926) (木綿, 眞空法), PIDGEON & MAASS (1930) (木綿及び木材, 眞空法), CAMPBELL & PIDGEON (1930) (木材パルプ, 眞空法) 及び SEBORG & STAMM (1931) (木材と木材パルプ, 飽和塩溶液法) 等によつて實驗的に認められ、且此の現象は纖維素材料—水蒸氣系の特性であつて外圍の條件によつて左右されないものである事が確認された。斯様な特性の原因に関しては (KOLLMANN の抄録 2 参照) 次の 2 説がある。(1) ZSIGMONDY (1912) は吸着 (adsorption) と放出 (desorption) のさいの毛管内液面の meniscus の曲率半径の差によつて説明しているが纖維素の如き弾性ゲルには適用しがたい。(2) URQUHART & WILLIAMS (1924, 1929) は纖維素分子の 2 次原子価結合の吸着と放出のさいの状態の差によつて説明している。URQUHART & ECKERSALL (1930) は次の事を明かにした。收着環の全曲線は木材含水率—關係蒸氣壓の平衡範圍の境界を示すものであつて、従つてその上の任意の点は適当な

ていない。そこで本報に於ては STAMM の前記の著作の大要を抄録して紹介し、次に KOLLMANN の報告を STAMM のそれに比較して重複をさけて主張、観点の異なる点を抄録し、最後に1949年の Chemical Abstract によつて BARKAS の1947、1948年の両論文の概要を紹介することとした。

何分にも未熟のいたすところ誤解なきを期し難く、加うるに数表、図表の殆どをさけて大略を抄録したものであるから文意の徹しないことを危ぶんでいる。そこで同好の士の原文及その引用文献の照覧を希い、御指導を望む次第である。

茲に紹介する STAMM の論文は、全ての自然現象は常にそれに関係する物質の構造に結びつけて研究する態度を保持すべきであるという応用物理学の1つの通則に最も忠実に従っているものと思われる。即、彼の1926年以降の数多くの論文は、夫々優れた実験方法によつて得たところの木材の巨視的構造と細胞膜の微細構造に亘る構造就中毛管構造と、収着（広義）と変形乃至膨潤等の木材—水系の最も重要な物理性との両面の研究に大別しうるものであつて、之等の両面の研究結果の関連性を明かにし綜合したのが此の論文であり、彼がその緒言に於て指摘している様に広く繊維素材料のその特異な構造にもとずいて生ずる界面性は最近迄無視されていたものであつて、ある意味に於て本書は繊維素材料の、就中、木材の界面性と云う新しい観点乃至分野を開拓したものであつて、敬服に値する。STAMM は本書に於て彼自身の極めて広範に亘る研究報告（29部）を中心とし且1943年迄の253（未発表論文2を含む）に及ぶ多数の論文を引用し之をノート式に綜合している。尙彼の引用文献の中に12部の日本の論文が含まれている。又引用している STAMM 自身の論文の中、未発表のものとあるのは次の論文で発表されている。

A. J. STAMM : Passage of Liquids, Vapors and dissolved Materials through Softwood. U. S. D. Ag. Washington D. C. Tech. Bull. No. 929 (Oct. 1946)

○繊維素材料の界面性

A. J. STAMM : Surface Properties of Cellulosic Materials.

L. E. WISE : Wood Chemistry. Ame. Chem. Sec. Mon. Ser. No. 97
p. 449~550, New York, U. S. A. (1946)

目 次

- 1 気体の吸着 (Adsorption of Gases)
- 2 水蒸気の収着 (Sorption of Water Vapor)
- 3 水以外の蒸気の収着 (Sorption of Nonaqueous Vapors)
- 4 溶液の選択吸着 (Selective Adsorption from Solution)
- 5 変形性 (Dimension Change Properties)
- 6 熱力学的関係 (Thermodynamic Relationships)
- 7 繊維素材料の比容 (Specific Volume of Cellulosic Materials)
- 8 繊維素材料の内部表面 (Internal Surface of Cellulosic Materials)
- 9 機械的性質 (Mechanical Properties)
- 10 電気的性質 (Electrical Properties)
- 11 繊維素材料の繊維飽和点 (Fiber-saturation Point of Cellulosic Materials)
- 12 毛管構造 (Capillary Structure)
- 13 木材の乾燥 (Drying of Wood)
- 14 木材の処理 (Treating of Wood)

多くの繊維素材料 (cellulosic material) は管状物の中空や繊維間隙より成るところの毛管構造をもっている。木材は硬材の導管の如き肉眼的の大きいものから紋孔膜の小孔の如き最高の分解能をもつ顕微鏡で始めて認めうる大きいもの迄の種々の大きさの毛管空隙をもち、乾燥状態における之等の全ての毛管空隙即ち永久的毛管構造 (permanent capillary structure) (顕微鏡可視範囲のものである) の全内部表面積は比重0.4の木材で約 $2 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{g}$, $15 \text{ ft}^2/\text{in}^3$ に及ぶ極めて大きいものである。尚その上に膨潤剤によつて細胞膜中につくられる毛管即ち一時的毛管構造 (transient capillary structure) の内部表面積は更に大きいものであつて比重0.4の木材で前者と併せて約 $3 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{g}$, $0.5 \text{ acre}/\text{in}^3$ に達する。之等の種々の大きさの広大な毛管表面の形態は繊維素材料の物理性に著しく影響し且その

水蒸気圧及び始めの処理条件の下における繊維素材料の水分収着を示し、又一部放出した後の吸着は放出曲線から吸着曲線に跨る曲線を与へ、且80%関係蒸気圧以上に於ける放出曲線は放出開始前の含水率によつて異なる関係を示すものである。放出曲線が放出開始前の含水率によつて異なることは URQUHART と ECKERSALL (1930) (木材及木綿) の外、木材パルプに関して SEBORG, SIMMONDS & BAIRD (1938) によつて指摘されている。又 KNIGHT & PLATT (1935) は木材に関して吸着、放出両曲線を明かにしている。STAMM & LOUGHBOROUGH (1934) によると、大きい試料内に於ては著しい水分傾斜を生じその中心で放出された水分が再び表面近くで吸着される結果、大きい試料の乾燥は小さい試料の収着環の中に落ちつく曲線を与えるものである。SEBORG (1937), STAMM & WOODRUFF (1941) 及 WIEGELINK (1940) は、吸着と放出のさいの平衡含水率の比が閉じた収着環の大部分に亘つて一定であり且その平均値が多数の繊維素材料及びリグニンに関して大凡一定 (醋酸繊維素; 0.72~水で煮沸した木綿; 0.89) である事を認めた。

URQUHART & WILLIAMS (1924) は、平衡含水率が高湿 (60~110°C) 低湿 (85%以下) において水分子の蒸発の容易になることによつて低下し、又高湿高湿 (80%以上) に於て繊維素の活性 -OH 基の増加によつて増大する事を明かにした。生材状態からの放出の場合の様に繊維素の活性 -OH 基が完全に飽和されていてそれ以上存在し得ないときには平衡含水率は関係湿度の如何に拘らず温度の上昇によつて直線的に (約 0.1%/°C) 減少する (STAMM & LOUGHBOROUGH (1934), (Sitka spruce)). HOUTZ & McLEAN (1939) は、リンネル屑の紙及びクラフト紙について高湿 (100~150°C) 低湿 (0~30%) の吸着等温曲線が FREUNDLICH の吸着等温式に一致することを示した。繊維素材料の熱処理による吸湿性の低下の原因は、過度の加熱によつて隣接繊維素鎖の相対する -OH 間の水 (構造水 (water of constitution)) が除去された後そこにエーテル連鎖 (ether-linkage) を形成し繊維水性を減少する事である (STAMM & HANSEN (1937)). 又リグニンの樹脂化によつても説明されているがリグニンを含まない木綿においても吸湿性の低下を来した (HOUTZ & McLEAN (1939)) 事実によつて必ずしも加熱による吸湿性の低下にリグニンの存在を要しないことになる。

纖維素材料の酸化物又は加水物は水分収着を減じ、水和纖維素は全關係蒸氣圧範圍に亘つて増大する (SHEPPARD & NEWSOME (1929), URQUHART, BOSTOCK & ECKERSALL (1932)). 水和纖維素の吸着量が纖維素に較べて増大することはX線的研究で実証される様に、水に対して有効な内部表面の増加によるものである。纖維素の崩壊 (degradation) (hydro- 又は oxy- 纖維素の形成) は1次原子価鎖の非可逆的な変化を惹起し鎖長を短縮して粘度を減するが吸着表面に著しい影響を及ぼさない。之に反してマーセル化は水のみでは分離出来ない2次原子価によつてミセル内膨潤を生ずるか又は同時に部分的に可逆的な -OH 基結合の分離を惹起して吸着表面を増大するが鎖長には影響しない (NEALE (1933), SHEPPARD & NEWSOME) 1934)). 又 CAMPBELL & PIDGEON (1930) 及び SEBORG, SIMMONDS & BAIRD (1936) によるとパルプの機械的叩解は親水性に殆ど影響を及ぼさない。種々の纖維素材料の水蒸氣収着が特に種々の化学的処理の後に於て略々類似する傾向にある事實は、holocellulose とリグニンが全て類似の収着能をもつことを示すものである。

KING & QUELLET (1936) によると纖維素による普通の水の吸着と重水の吸着は種々の關係蒸氣圧の下で等しいが、重水はその重水素と纖維素分子の水素との間の部分的な交替によつて放出後僅少の永久的な纖維素の重量増加を示す。

纖維素材料中の水分は (KOLLMANN の抄録1 参照) 構造水 (water of constitution), 表面結合水 (surface-bound water) 又は表面吸着水 (surface-adsorbed water) 及毛管凝縮水 (capillary condensed water) に区分される。構造水と表面結合 (吸着) 水との境界は決して明瞭なものではなく、表面結合水の量は高度の眞空の下に於てさえ 105~110°C の溫度で尙纖維に固着されている。種々の乾燥法で検討したところによると標準乾燥実施時に材中に残留する結合水は略1%より小さいであらうと思われる。表面結合水と毛管凝縮水との変移も徐々であつて、S字型収着等溫曲線において拋物線狀の關係蒸氣圧軸に凹なる表面吸着曲線 (關係蒸氣圧 0.3~0.5 の範圍) と凸なる毛管凝縮曲線との変曲点が略その変移点を示している。この事實は KELVIN 式で求めたところの毛管半径がその蒸氣圧の下において水分子の2倍よりも僅かに大きいにすぎないことによつて立証されてい

る。更に最近 EMMETT (1942) と BRUNAUER (1943) は収着曲線の変曲点と単分子層吸着と多分子層吸着の移行点との一致することの基礎を与え、更に EMMETT は繊維素材料の内部表面積の計算に此の点を用ふることの妥当性を示した。多数の繊維素材料の表面吸着水は 3~10% の範囲の含水率に相当する。又 X 線的研究によると 1 個のミセルの -OH 基の約半分がミセル表面にあり、且この -OH 基の半分が繊維素相互の結合に使用されるものとする。繊維素 -OH 基の約 $\frac{1}{4}$ が水の結合にあずかるにすぎないものであつて、之は表面吸着水が約 8% であることに相当する。毛管凝縮によつて得られた繊維材料の水分は、厳密な意味においては粗い毛管構造（木材繊維の内腔）といえども KELVIN 式に従つて飽和蒸気圧の低下（内腔で 0.01%，繊維の両端における内腔で 0.1%）を示すものであるから、此の意味において繊維素材料が完全に水で充たされたときの含水率（200~300%）に相当する。然し実際には木材に於ける毛管の大きさの分布の不連続（細胞腔—紋孔膜の小孔—細胞膜の毛管）によつてそれ等の飽和蒸気圧に著しい偏倚（0.9999~0.999—0.99）を呈し、為に含水率の変化も又著しい不連続を示す。そこで巨視的毛管構造内に遊離水が存在しないで細胞膜が飽和されたときの絶乾重量の百分率の含水率として定義される繊維飽和点（fiber-saturation point）の意義があり、又此の点が毛管凝縮水の上限值となる。BABBITT (1942) は BRUNAUER & EMMETT によつて明かにされた吸着理論式（B. E. T. の吸着式—抄者註）を繊維素—水系に適用し、繊維素による水の全収着が平均 7 分子層の厚さの多分子吸着に相当すると結論した。

3 水以外の蒸気の収着

SHEPPARD & NEWSOME (1929) は cotton linter について飽和収着値を求めた結果、水；15%—メチルアルコール；11.2%………ブチルアルコール；1.5% であつて -CH₂ 基の増加と飽和収着値との間に関係のあることを認め、又エチルアルコールについて理想的な収着曲線を示した。RUSSELL, MAASS & CAMPBELL (1938)（パルプ、メチルアルコール）及び GRACE & MAASS (1932)（White spruce, アミレン, エチルエーテル及びメチルアルコール）は正常な収着曲線と履歴現象とを示した。MEASE (1933) は乾燥状態の種々の繊維素材料が少量（0.9~2.8

%) のエチルアルコールを極めて強く吸着するものであつて、吸着されたアルコールはそれ自身の沸点においても除去出来ないことを示した。WIERTELAK & GARBACZÓWAN (1935) も又 105°C の平衡重量に迄乾燥しても尙少量の吸着蒸気の残存が見られ、且その量は吸着される蒸気の種類によつて異なることを指摘した。

4. 溶液の選擇吸着

溶液は纖維素材料によつて殆ど濃度変化なしに收着される場合と量法的な化学反応の結果溶質又は溶媒のいずれかが選択的に收着される場合とがある。

纖維素材料によるアルカリ (主として NaOH) の選擇吸着は、MERCER (1844) 以来 GLADSTONE (1852), VIEWIG (1907), HÜBNER & TELTSCHER (1909), KOLTHOFF (1921), NEALE (1929), 及び BANCROFT & CALKIN (1934) 等によつてその存否が論議されているが、X線的觀察にもとづいて次の様に結論しうる。即ち、濃度約10%のアルカリ溶液は纖維素材料の表面吸着 (surface adsorption) や表面作用 (surface reaction) によつて吸着され、アルカリ濃度が更に高くなるととき内部表面の増大によつて益々吸着や表面作用が大きくなり、終に全部の内部表面が吸着に使われる。斯かる適度の膨潤條件のもとにおいて始めて選擇吸着が行われる。

KOLTHOFF (1921) 及び MOKRUSCHIN & KRYLOFF (1927) によつて明かにされた如く、纖維素材料による酸の吸着は極めて少量で且その最大吸着は低い濃度において表われる。金丸 (1934) は溶液の pH とセロファンによるイオン吸着の關係を検討し、McLEAN & WOOTEN (1939) 及び McLEAN (1940) は水素イオンが纖維素材料によつて選択的に吸着されることを示した。SOOKNE & HARRIS (1940) は木綿のペクチン質が酸の固定に関して大きな力を持ち、ペクチン質を含まない木綿の小さい酸固定力には纖維素の醋塩 (分子鎖1ヶ当り1ヶ) があすかるものと考えた。

木材又は一般に纖維素材料は塩類をその稀薄溶液から少量吸着し且その吸着は選択的な正又は負吸着 (positive or negative adsorption) である。此の事は STAMM (1929), PERCIVAL, CUTHBERTSON & HIBBERT (1930), GAVORET (1938),

LOTTERMOSER & HÖNSCH (1931) 及び STAMM & HANSEN (1938) によつて検討されている。

繊維素材料による有機化合物の吸着に関する研究は、主として実用的な染色に関する立場から行われた (NEALE & STRINGFELLOW (1933), 安藤 (1934) 及び MORTON (1935))。純水溶液からの染料物質の吸収は僅かなものであるが塩類の添加で急激に増加する。蔗糖その他の糖類の吸着に関する研究 (BARKAS (1932) (1938) 及び STAMM & HANSEN (1938)) によると、水溶液での之等は木材によつて負吸着され、且水の選択吸着は濃度の増加で減少し溶液上の蒸気圧に対応して単純な曲線を示す。又木材と石炭酸水溶液との選択吸着は STAMM & MILLETT (1941) に従うと、木材中のリグニンの石炭酸に対する強い化学作用によつてヴィスコースに比して木材では約 6 倍 (最大吸着量; 27%) の石炭酸を選択吸着する。木材と瀘紙の非極性溶媒溶液 (ベンゾール溶液) からのステアリン酸の選択吸着は糖類溶液の場合と同様の傾向を示し、繊維素材料の顕微鏡可視内部表面上にのみ吸着され且その量は小さい。

5 変 形 性

膨潤現象の本質的な 3 大特性 (熱的变化を伴うところの大きさ及び重量の増加であること、顕微鏡的感覺において均質性を失わないこと、固体の凝集力を減少するが消失しないこと) は夙に NÄGELI (1858) によつて認められたところである。此の現象は弾性膠質の特性であるが例えばゼラチンと繊維素材料の様に材料の種類によつて異なるものである。繊維素材料の膨潤の測定は粗い毛管構造の存在によつて膨潤を伴わない吸収能力をも含むために容積変化を基準にすることが必要であり、しかもその容積変化は外部の寸法変化と共に内部の寸法変化をも伴う為、実験的に甚だ困難である。更に例えば紙、パルプ、就中、叩解を受けたパルプに見られる様に、水の表面張力の 2 倍に等しい繊維間の引力に因る収縮と繊維自身の収縮 (CAMPBELL (1933)) とを区別することも又困難である。

X線解析によつて明かな如く繊維素材料の膨潤のさいに、水は結晶範囲(ミセル)の間隙や非晶領域に入り細胞膜容積にそれ自身の容積を加算的に吸収されることを

示している (STAMM (1935) (1936)). 斯て膨潤は糸状分子の方向に直角に表れる. 膨潤に最大量が存することは 1 個の結晶領域より他のそれに通ずる糸状分子の化学的結合力によつて相互の離散を抱束されることに因る. 木材及び他の 2, 3 の纖維素材料の細胞膜に存するところの軸方向に直角に配向するフィブリル層は之等の材料の外部に伝達される収縮膨脹に対して抵抗を示し, 寸法変化の一半を細胞内腔の側に向つて生ずる事 (内部の寸法変化) を強いる結果となる. 長軸方向の異方性変形 (KOLLMANN の抄録 3 参照) は纖維構造の定位性の不完全さに因るものであり, アテ材の異常に大きい纖維方向の変形はそのフィブリルが正常材に比して纖維方向から著しくくずれていることに因る. 横断面における異方性変形の原因として考えられた髓線細胞はその結晶体配列が纖維方向である事 (RITTER & MITCHELL (1939)) からして半径方向における拘束作用をもたない. 而して RITTER & MITCHELL (1939) 及び FREY-WYSSLING (1940) は切線膜よりも半径膜により多いところの紋孔の存在を指摘している. COLLINS (1939) は糸の膨潤のさいの纖維方向に於て生ずる収縮を考察している.

收縮—含水率曲線は略々直線的な比例関係を示すが、詳細に観察するとき、表面結合水の吸着圧縮 (adsorption compression) によつて説明出来るところの含水率軸に稍凹な曲線と材料に於ける水分勾配の存在によつて説明出来るところの（薄い横断切片での緩慢な乾燥によつて避けうる）繊維飽和点より稍低い含水率からそれ以上の含水率に亘つての含水率軸に凸なる曲線とを含む傾向が見られる。ゼラチンの如き無定位性配列の材料と異なり木材の様な繊維材料においては、その細胞膜外層のミセルの直交定位配列によつて、著しく大きい（25~83%）空隙容積を形成するところのその細胞腔は膨潤と乾燥の間において寸法変化を殆ど生じない (SCHWALBE & BEISER (1933), BEISER (1933) 及び STAMM (1933)). 従つて木材の収縮及膨潤は比重の増加と共に直線的に増加し (STAMM (1935), MARKWARDT & WILSON (1935) 及び GREENHILL (1940)), 又外部容積収縮率 (%) は略々木材の絶乾重量—生材容積での比重と、乾燥木材単位容積当りの水分容積百分率の基準で表わされた繊維飽和点との積に等しい (STAMM (1935)). 後者については多少の例外を伴うものであつてその原因は、(1)水溶性物質による一時的毛管構造の占據

(STAMM & LOUGHBOROUGH (1942) (2) 加圧収縮 (TIEMANN (1924) 及び PERKITNY (1930)) 及び合板の場合の様に外部より与えられた応力によつて惹起される細胞内腔の縮小 (3) 乾燥過程において生ずる内部応力による木材表面及び細胞内腔の破壊等である。

繊維素実質の収縮及び膨潤の値は STAMM (木材 ; 40~41%), COLLINS (1930) (木綿 ; 43.9% (横断面), 1.12% (長軸方向)) 及び MACMILLAN (1939) (黄麻 ; 45.0%) 等によつて、実験結果にもとずいて算出されている。

水を含まない有機溶液中での繊維素材料の膨潤は一般に水中でのそれよりも小さく (STAMM & ROUNDS (1935, 1936), ERICKSON & REES (1940) 及び SHEPARD & NEWSOME (1932) (但し蒸気相での膨潤)), 且膨潤剤の極性の減少で減少し $(\epsilon-1)^{1/2}$ に直線関係を示す (DEBRUYNE (1938))。この膨潤に関しては膨潤剤の極性の他, その表面張力及び分子量等も考慮さるべきである。(ϵ ; 膨潤剤の誘電率)

一般に水溶液中における繊維素材料の膨潤は水中での膨潤に較べて溶質が正吸着される場合は大きく負吸着される場合は小さい。STAMM (1934) 及び ERICKSON & REES (1940) は, chloride 系列と potassium 系列の飽和溶液中での木材の容積膨潤序列 ($\text{Zn} > \text{Li} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Mn} > \text{Ba} > \text{Na} > \text{NH}_4 > \text{K}$, $\text{CNS} > \text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{NO}_3 > \text{SO}_4 > \text{ClO}_3$) を明かにし, 此序列が塩の最大溶解度の減少, 塩の部分比容の減少, 液の表面張力の減少及び溶液上の水蒸気圧の増加等の序列と一致し pH と無関係であることを指摘した。繊維素材料は濃厚な無機酸中では著しく強度の膨潤現象を (EKENSTAM (1934)), 稀薄な無機酸及アルカリ中では水以上の膨潤を示し (金丸電解質溶液中ではその表面張力と ζ -電位の作用によつて錯綜した結果を示す, (1934) 及び SCHWALBE & FISHER (1931)). 又酸化されていない硫黄及びハロゲン属を含む解離しない有機物質 (KATZ (1933)), phenol-formaldehyde (STAMM & SEBORG (1935, 1939)) 及び尿素その他の接着剤 (ERICKSON & REES (1940)) は膨潤剤として作用し水以上の膨潤を呈する。斯様な水以上の相当の膨潤を来す膨潤剤はミセル構造による抵抗に対抗してその構造に変化を与え異方性膨潤を一層複雑にする。尙斎藤 (1934, 1939) は種々の濃度の NaOH 溶液中での繊維素繊維の横

断切片に於ける膨潤を精細に実験している。

現在、全ての形の膨潤に有効な理論は存在しないが次の3つの異なつた機構即ち、(1) PAULI & HANDVSKY (1910) ; 解離する膨潤剤の場合に有効な理論で、水和水の様に吸着体のイオンと之と反対の電荷をもつた被吸着イオンとの電氣的中和に基づく説、(2) TOLMAN & STEARN (1918), BORARD (1918) 及び GASELL & MINOR (1919) ; 水、稀薄な水溶液及び非解離の有機溶液の場合に有効な理論で、イオン又は分子の選択吸着の結果界面に出来た電荷の反撥作用によつて水を機械的に導入するとなす説、(3) PROCTOR & WILSON (1914) ; 濃度の低い電解質溶液の場合に適用される理論で、ドンナンの膜平衡の理論に拠る説、がある。その他 STAMM (1935) は濃厚溶液中での水以上の膨潤を収着溶解圧 (sorption solution pressure) と繊維素材料の構造抵抗 (structural resistance) の平衡の基礎で説明している。

木材の化学的乾燥や収縮の防止等に実用される様に、木材中に含まれた水溶液によつて惹起される木材の収縮は純水の場合に比較して (1) 蒸気圧が夫々の塩の飽和溶液との平衡蒸気圧に達する迄 (LiCl ; 0.12, BaCl_2 ; 0.90) 始まらない。 (2) その最大量は細胞膜の一時的毛管を満たしている溶液中の塩の部分比容に関連して小さい (Sitka spruce, 純水 ; 11.6, BaCl_2 ; 10.6%, LiCl ; 9.0%)。

KISTLER (1932, 1936) は、水で膨潤したゲル (繊維素材料を含む) が完全に水に混る液体 (アルコール, エテール, アセトン) によつて膨潤状態の大いさをそのままにとどめて置換され、更にその液体が非極性溶液によつて置換出来る事を指摘した。STAMM & HANSEN (1935) は木材中の水を ethylene glycol monoethyl ether で有効 (残留水分 0.1~0.2 %以下) に置換せしめ、更に之をベンゾールで置換して木材の最大収縮を水の場合の約20%に減少せしめた。之等の場合木材中の表面結合水は、木材との親和性が高く且木材の膨潤を招来するところの膨潤剤によつて置換されうるが、親和性がなく且膨潤しない非極性の液によつては直接置換し得ない。間接的に水と置換された非極性溶液は繊維素材料中で毛管凝縮によつてその殆ど全部が保たれ且その毛管力によつて尙繊維素材料の正常な収縮を招来する。

木材やその他の繊維素材料の抗収縮 (antishrink) の処理として最も多く試みられた方法は、材料の平衡含水率にば少しも影響しないが平衡に達する速度を相当

に減少させるところの、繊維素材料の構造中に水に抵抗する物質を沈着させることである。之等の物質は木材に対して水に対するよりもより大きい親和性をもっている事が望ましいが生憎、斯様な物質は大凡逆の性質（吸湿性）をもっている事が多い（STAMM & HANSEN (1935) 及び FINCH (1940). STAMM & SEBORG (1935, 1939) は木材中の細胞膜に樹脂（phenol-formaldehyde）を正吸着せしめてその内部表面に合成樹脂（phenol-formaldehyde-cellulose と phe-formal-lignin）を形成することによつて木材の収縮膨脹を永久的に減少（普通の場合の $\frac{1}{4}$ に）し、且材中の水分移行の防止、圧縮強度の改良及び防腐性の増大等の諸性質の改良を併せ行ふことが出来た。200～300°C で短時間又は 100°C 附近の温度で長時間加熱した木材は収縮及び膨脹を永久的に減少する（STAMM & HANSEN (1937)）。

6 熱力学的關係

繊維素材料の眞の膨潤圧（swelling pressure）の測定は材料の著しく大きい空隙容積の存在の為に困難であり、なされていない。然し次式によつて間接的に算出される。

$$P_s = -\frac{RT}{Mv_0} \ln \frac{p}{p_0}$$

茲に P_s ; 膨潤圧 R ; 気体恒数 T ; 絶対温度

M ; 膨潤剤の分子量 v_0 ; 膨潤剤の分子容

p ; 平衡関係蒸気圧 p_0 ; 飽和蒸気圧

此の式に據る計算値は被吸着物質の吸着圧縮の現象によつて $\frac{p}{p_0}$ の値が高いか又は低いときには誤差を含むが大體膨潤圧の犬いさの程度を与える。

繊維素材料の膨潤熱（heat of swelling）は木粉の細い程（ARGUE & MAASS (1935)），パルプの叩解の程度の高い程（SEBORG (1936) & SKEY (1939)），脂肪属アルコールの $-\text{CH}_2$ 基の増加する程（MORRISON (1937)）及び NaOH の濃度の高い程（MORRISON (1940)）増加する。VOLBEHR (1896)（松材粉末），ARGUE & MAASS (1935)（標準木綿繊維）及び SKEY は膨潤熱—含水率關係を検討し、あとの 2 組の研究者は初期の含水率に於いて履歴現象を認めた。微分膨潤熱（differential heat of swelling）（ ΔH ）—含水率の關係は CLAUSIUS-CLAPEYRON 式の

積分型で計算される。即

$$\Delta H = \frac{R T_1 T_2}{M(T_2 - T_1)} \ln \left(\frac{p_2/p_1}{p_0''/p_0'} \right)$$

茲に p_1, p_2 ; 温度 T_1 と T_2 で夫々液の一定量を含んでいる材料の平衡蒸気圧 p_0', p_0'' ; 温度 T_1 と T_2 の夫々における飽和蒸気圧含水率零に対する微分膨潤熱 ΔH_0 は木材と木綿について略々同一値である (VOLBEHR (1896) 及び STAMM & LOUGHBOROUGH (1934)). 此の値は初期の吸着水が水素結合又は水素橋 (hydrogen bridge) によつて繊維素又はリグニンの -OH 基に保持されている値に殆ど一致する (水素橋の破壊エネルギー ; $5 \sim 8 \text{ kcal/mol}$, 木材及び木綿の ΔH_0 ; 5.4 kcal/mol). 又最近の NEALE & STRINGFELLOW (1941) の結果 (木綿 ; $307 \text{ cal/g} \doteq 5.6 \text{ kcal/mol}$) も又この値とよく一致している。彼等はその実験温度の範囲 ($20 \sim 80^\circ\text{C}$) に於て絶対温度と低含水率における各含水率での平衡蒸気圧の対数値とが直線関係であることを示した。此の事は又, URQUHART & WILLIAMS (1924, 1925, 1926) 及び WIEGERINK (1940) の収着の data について WALKER (1943) によつて示されている。WALKER は又各温度における関係温度の対数値—含水率の対数値の関係直線が関係湿度 20% 附近においてその傾きを変えることを認め、その理由は此の点が吸着水分の単分子層と多分子層との移行点であろうと推論した。又各関係温度に於ける絶対温度の逆数—含水率の対数値の関係直線も 100°C 附近において同様の中断を示した。然し SIMERIL & SMITH (1942) は再生繊維について上記の関係が直線的であることを示した。その理由は材料固有の差にもとずくと思われる。

関係蒸気圧 p/p_0 と平衡にある部分的に膨潤している材料の大量が更に膨潤剤 $1g$ を吸収するとき生ずる自由エネルギーの変化 ΔF は次式によつて計算される (STAMM & LOUGHBOROUGH (1934), Sitka spruce).

$$\Delta F = -\frac{RT}{M} \ln \frac{p}{p_0}$$

膨潤に伴うエントロピー変化 ΔS は

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta F}{T}$$

種々の繊維素材料の膨潤の初期におけるエントロピー変化は略々 0.3~0.5 の範囲であつて (KATZ (1934) 及 STAMM & LOUGHBOROUGH (1934)), 之は水分子が氷に変化するときのそれと全く似ている。此の注目すべき事実から繊維素材料が初期に収着する水は少くとも氷と同じエネルギーレベルにあるもので従つて恐らく氷と同様に水素結合をしているものと思われる。

7 繊維素材料の比容

繊維素材料の比容 (specific volume) は容積測定のための置換媒質 (displacing media) によつて幾分値を異にし、その分極性の減少と共に増加する。置換媒質が水の場合には樹種を異にしても木材実質に対して全く一定 (0.653) (STAMM (1926)) であり、又繊維素が異なる形の場合でも略々一定 (木綿及び木材パルプ ; 0.623) であり、且一般に他の置換媒質に較べて相当に低い値を与える。ベンゾールやトルオールのような無極性の場合には、その容積測定値は眞の値よりも大きくない比較的高い比容を与える。ヘリウムはその低い分子量によつて完全に繊維素材料の構造中に浸透し、その結果として眞の比容を与える (DAVIDSON (1927) 及び STAMM & HANSEN (1937))。尙之に関して多少の反論があるが、最近 LYONS (1941) は繊維素の分子量を 324.16 として MEYER (1937) の最も新しい結晶格子について繊維素実質の理論的比重 (1.582g/cm^3) を計算し、此の値と上記の STAMM & HANSEN (1937) がヘリウムの置換で得た値とが驚くべき一致を示すことを明かにした。

繊維素材料の眞の比容値と水中で測定された比容値との差から、繊維素材料中の吸着水が圧縮されている程度、之に要する圧縮力及び繊維素材料の水に対する親和力の程度が計算出来る。DAVIDSON は木綿での繊維飽和点迄の水が平均約 2000kg/cm^2 の力で保持されている事を算出した。又 STAMM & SEBORG (1934) は STAMM & HANSEN (1937) のヘリウム中での比容値を眞の比容値として計算した結果、吸着水の比重は吸着の初期に於て約 1.3, 繊維飽和点に於いて 1.115 であり、水に対する繊維素材料の親和力 (内的圧力) 或いは吸着された水への外部圧縮力は膨潤熱—含水率関係から証明される様に吸着の初期においては水に対する水の親和

力の略々2倍に相当する。

8 繊維素材料の内部表面

一般に繊維素材料は、(1)天然繊維素材料の細胞腔，人工処理繊維素材料（紙，糸，織物等）の繊維間隙等の顕微鏡可視の永久的毛管の表面，(2)膨潤したさいに見られるところの細胞膜の一時的毛管の表面，の異なる2種の内部表面をもっている。

繊維素材料の顕微鏡可視の内部表面は2，3の仮定の下で顕微鏡的に決定された場合（CAMPBELL (1934) 亜硫酸パルプ，HOWELL (1937) 紙，SULLIVAN (1940) Cotton 及び STAMM & MILLETT (1941) Sugar pine (比重；0.34))，非膨潤剤の吸着から計算した場合（STAMM & MILLETT (1941) Sugar pine と瀘紙，EMMETT & WITT (1941) 電気絶縁紙）及び空気並に非膨潤剤の滲透性から計算した場合（WIGINS, CAMPBELL & MAASS (1939) 醋酸糸の繊維素及び SULLIVAN & HERTEL (1940, 1942) 木綿）何れも同次 ($10^3 \text{cm}^2/\text{g}$) の大いさを与える。此の場合木材繊維の細胞腔の内部表面と Sheet や mat の繊維間隙の毛管の内部表面とが同次の大いさであることは面白い。

繊維素材料の膨潤状態における全内部表面（永久的毛管表面と一時的毛管表面の合計）はその構造を膨潤させる極性分子の蒸気収着から計算した場合（GRACE & MAASS (1932) 木綿と White spruce，CAMPBELL (1933) 亜硫酸パルプ，URQUHART (1939) 木綿及び STAMM & MILLETT (1941) Spruce，木綿及び亜硫酸パルプ），選択吸着から計算した場合（WALKER (1937) Sugar pine，STAMM & HANSEN (1938) Sugarpine 及び STAMM & MILLETT (1941) Sugar pine）並に BARTELL & FU (1929) の式に基いて水の膨潤熱と凝集力から計算した場合（STAMM & MILLETT (1941) White spruce，木綿及び亜硫酸パルプ）に於ていずれも略々同次 ($10^6 \text{cm}^2/\text{g}$) の大いさを示し且之は前述の顕微鏡可視の内部表面の数千倍である。

9 機械的性質

繊維素材料の繊維方向に於ける抗張力は相当に大きい（亜麻； $100 \text{kg}/\text{mm}^2$ ）が、

MARK (1929) が 1 次原子価力から理論的に計算した値 (800kg/mm^2) よりも非常に小さい。その理由は繊維の長軸方向に於ける抗張力が巨視的感覚に於て著しく短い繊維素鎖状長分子の 1 次原子価力によつて考えるべき性質のものではなく鎖状分子間の抗剪断力によつて決定さるべきもので、従つて -OH 基の 2 次原子価力によつて考えられるべきであるという事に存する。又繊維の伸張性 (extensibility) はミセルの定位性 (orientation) の程度に関係し、その伸張は、完全な定位性をもつミセルで形成されているときは極めて少なく (2%以下)、定位性が不完全な程伸張度は大きい。RIDGE & BOWDEN (1932) が木綿その他の試料について示した様に繊維素の強度の減少と液中での流動性の増加とは直線的な関係を示す。又紙の様な材料の強度は単一繊維の強度の完全な函数である。

膨潤した繊維の強さが一般に乾燥によつて増大することは木材等に於ても明かに認めうる。此の原因は、LÜDKE (1929) が非膨潤溶液 (例えばベンゾール) を含んだ繊維素の引張強度の一定であること、脱水性液体 (例えば無水エーテル又はアルコール) による水膨潤繊維の強さの増加等で実証した様に、又圧縮強度についての ERICKSON & REES (1940) の類似の実験で裏付けられている様に、膨潤状態において水によつて一部飽和されている 2 次原子価が乾燥によつてその水を失ひ接近して互に飽和し合う事に因るものである。

10 電 氣 的 性 質

本来、繊維素材料自身は優れた電氣的絶縁体であつて (CLARK & WILLIAMS (1933) 乾燥材 ; 10^{-8}mho)、その電導性 (electrical conductivity) は大部分吸着された水分膜に関係する。従つて繊維素材料の電導度と含水率との関係は多くの人々によつて研究され (一般繊維素材料 ; CURTIS (1915) 及び鯨井と赤平 (1923) 木材 ; 比呂間 (1915); HASSELBLAT (1926) 及び STAMM (1927, 1929, 1930) 木綿 ; WALKER とその協力者 (1928, 1933, 1933, 1937))、之等の全ての場合に電導度は繊維飽和点迄の含水率の増加で著しく急速に増大する事が明かにされた。STAMM によれば含水率 7% ~ 繊維飽和点 (約 30%) に於て (木材)、含水率—電導度の対数は直線関係をもち、この範囲における電導性の変化は含水率 7% のときの

その 100~1000 倍に亘るに反して繊維飽和点~飽水含水率（大凡 150~300%）においてのそれは繊維飽和点におけるその僅かに約 20 倍程度である。含水率に比較して木材の樹種，比重及び灰分量の差異による電導性の変化はとるに足らない。之等の発見にもとずいて数種の実用的な木材含水率測定器がつくられている。（STAMM (1930) 及び SUITS & DUNLAP (1931)）。WALKER (1933) は繊維素繊維について (1) 3% (WALKER (1937) によると 6%) 以下の含水率；含水率—電導度の対数，(2) 3 (6)~10% の含水率；含水率の対数—電導度の対数，(3) 10~23% の含水率；電導度の対数—関係湿度の対数，に区分し夫々において直線関係を示すことを指摘した。全ての繊維素材料の電導度—関係湿度の関係は履歴現象を示し，放出は吸着におけるよりも大きい。BRIGGS (1928) は内部伝導度 (bulk conductivity) の約 10 倍の繊維素の表面伝導度 (surface conductivity) を蒸溜水で得，且表面伝導度の大きさは塩の種類，及び濃度に関係するが ζ - 電位には無関係であることを示した。又金丸 (1931) は蒸溜水を用いた際，未叩解のパルプの表面伝導度が内部伝導度の 10~20 倍で且叩解によつて表面伝導度を約 50% 増大することを示した。STAMM (1929) に従うと繊維飽和点における比電導度は水の内部伝導度の約 10 倍であつて，この差の大部分は表面伝導によるものである。

一般に水に対して negative であるところの繊維素材料の ζ - 電位は，HARRISON (1911, 1921) (流動電位法，繊維素；0.0157 volt)，BRIGGS (1928) (流動電位法濾紙 A；0.0214，濾紙 B；0.0161，亜硫酸パルプ；0.0083 volt)，STAMM (1929, 未発表) (電気滲透法，木材；0.026 volt) 及び金丸と高田 (1940) (流動電位法，標準繊維素；0.037，ラミー；0.020， α - パルプ；0.012，ヴィスコースレイオン；0.011 volt) 等によつて測定された。繊維素材料の ζ - 電位は叩解によつて増加し（金丸 (1931)，標準木綿，亜硫酸パルプ），吸水時間と共に減少し従つて吸湿性が大きい材料程その減少の範囲が大きく（金丸 (1936)），その減少範囲の大小と繊維の定位性との間に一定の傾向があり（金丸と高田 (1939)），又各種のイオン濃度によつて異なる変化をすること（BRIGGS (1928)，流動電位法，木綿，STAMM (1927)，電気滲透法，木材切片及び LOTTMOSE (1935)，電気泳動法，木材粉末）等が明かにされた。又 STAMM (1927) は木材における ζ - 電位 - pH の関係が直線

的であること及びその関係がアルカリ溶液において可逆的であるに反して酸溶液において不可逆的であることを示した。SOOKE & HARRIS (1941) 及び STAMM (1927) は繊維素材料の成分（ペクチン、ヘミセルローズ及びリグニン）とその等電点の関係を指摘した。更に繊維素材の ζ -電位は小さい温度係数を持ち、稀薄溶液の混合物においてイオン間の拮抗作用の存在しない結果を示し (BULL & GORTNER (1931), 又それは分子構造及び溶体の極性の函数であり (MARTIN & GORTNER (1930), パルプの場合には pH 又は電解質濃度での変化を叩解及び吸収の程度によつて左右する (金丸 (1938)). LAUFFER & GORTNER (1938) は脂肪酸及び醋酸のエステル及びエチルアルコール系列について繊維素との電気能率を決定し之と炭素原子数との関連性を指摘した。

11. 繊維素材料の繊維飽和点

繊維素材料の繊維飽和点の物理的意義は既に述べたがここでは種々の方法で決定されたその価について述べる。繊維飽和点の決定法は (1) 関係蒸気圧—含水率曲線；繊維飽和点の定義にそつた本質的な方法 (STAMM と LOUGHBOROUGH (1934), Sitkas pruce (以下同じ) ; 30.5%) (2) 薄い (略々繊維の長さ程度) 切片における容積収縮率—含水率曲線；細胞膜中の最大毛管中 (飽和蒸気圧の降下は約 1.0 %) の水を失うとき生ずる圧力 (約 14 気圧) は木理に直角方向の圧縮強度と同位となり、此の含水率において始めて収縮を伴うことに基く方法 (STAMM (1934, 1935) ; 29%), (3) 膨潤熱—含水率曲線；膨潤熱の零位の外挿による方法 (STAMM & LOUGHBOROUGH (1934) ; 29%), (4) 収着水の圧縮—含水率曲線；収着水の圧縮零位の外挿による方法 (STAMM & HANSEN (1937) ; 30%), (5) 電気伝導度—含水率曲線；電導度が含水率に比例しはじめる (それ迄は電導度の対数値に比例) 点を決定する方法 STAMM (1929) ; 29%), (6) 強度—含水率曲線；細胞膜中の水分の除去はその構成単位を引き寄せ繊維素の 2 次原子価相互及びリグニンとの結合を招来することによつて生ずる強度の変化の上限を決定する方法 (WILSON (1932) ; 25~30%), 等であつて之等の異なる方法で得た値は略々一致している。主として生物学者は木材の繊維飽和点に相当する生物体中の結合水 (bound water) の決定を氷結法で行

全ての纖維素材料の毛管通路 (capillary paths) は種々の太いさの錯綜した組合せで出来ており、その上材料中を眞直ぐに通つていない。そこで材料中における流動 (flow) や拡散 (diffusion) に関してのその有効毛管断面は毛管断面よりも小さくなる。纖維素材料における毛管の錯綜の程度は材料の種類 (セロファン、紙と織物及木材) によつて本質的に異なる。最も複雑な毛管構造をもつ木材は、次の3種の毛管通路の連結をもっている。即ち、(1)纖維腔胞 (fiber cavity) — 紋孔室 (pit chamber) — 紋孔膜の小孔 (pit membrane pore), (2)纖維腔胞 — 細胞膜の一時的毛管, (3)細胞膜の一時的毛管 — 細胞膜の一時的毛管, である。纖維素材料の毛管構造の性質並に有効性に関する研究は種々の静的及び動的測定によつて行われる。

20

の毛管によつて保持される水は毛管半径 $1.2\text{m}\mu$ ($1.2 \times 10^{-7}\text{cm}$) 以下, $1.2 \sim 4\text{m}\mu$, $4\text{m}\mu \sim 14\text{m}\mu$ 及び $14\text{m}\mu$ 以上の夫々の毛管群に略々 4 等分 (容積) される。

繊維素材料の毛管構造は HELMHOLTZ 式に従つて電気滲透度の測定によつて決定される。STAMM (1929) は軟材の横断切片の厚さと水の電気滲透度との関係で繊維の長さ (平均値 $3.3 \sim 3.8\text{mm}$) を決定し又 (未発表) 最大繊維長よりも厚い横断切片の電気滲透度の測定から繊維方向における紋孔膜の小孔の有効断面 ($0.002 \sim 0.005$) 及び切線方向でのその平均値 (0.0005) を決定した。

種々の繊維素材料に於ける水, 空気及び種々の溶液の滲透性の測定は JOHNSTON & MAASS (1930) 及び SUTHERLAND, JOHNSTON & MAASS (1934)) (軟材及び硬材の横断切片, 種々の液体), BUCKMAN, SCHMITZ & GOTTNER (1935) (木材横断切片, 水溶液及有機溶液), SILVIO (1931) (紙, 空気), EMANUEL (1927) (紙, 空気), DOUGHTY, SEBORG & BAIRD (1932) (紙, 空気) 並に McBAIN & KISTLER (1930) (セロファン, 水及アルコール) 等によつて行われた。一般に多孔質材料の毛管の平均の大きさは圧力-滲透性の関係と全有効毛管横断面 (前記の空隙容積の計算式から求める) とから静水圧の下における毛管組織内の液の流動に関する POISEUILLE の式を用いて, 3 つの仮定 (毛管が均一な円筒であること, 全ての毛管は膜の表面に直交すること, 全有効毛管横断面の分前は空隙容積を求める式又は含水率から得られた毛管容積の分前に等しいこと) の下に決定しうる。此の方法によつて種々の繊維素材料の平均毛管半径を DUCLAUX & ERRERA (1925) (醋酸繊維素; $13\text{m}\mu$), BJERRUM & MANEGOLD (1927) (collodion 膜; $0.9 \sim 30\text{m}\mu$) 及び MORTON (1935, 種々の濃度の NaOH で処理したビスコース膜, 未処理; $1.5\text{m}\mu \sim 10\%$ NaOH 処理; $9.4\text{m}\mu$) 等は決定した。又 HITCHCOCK (1926) は液の内部伝導に対して微少な表面伝導を生ずるに必要な程度の塩溶液を充したとき, しからざるときの電導度の測定から collodion 膜の平均毛管半径 ($3 \sim 20\text{m}\mu$) を決定し, CARSON (1940) は POISEUILLE 式の MEYER の変形式を用いて紙の平均毛管半径 (上質の書籍用紙; $0.2\mu \sim$ 証券用紙; 1.2μ) を決定した。恒圧下の流動の測定による木材の有効毛管半径の決定は殆ど STAMM によつて行われた。即ち, 彼は 1929 年に, 木材切片における水の滲透性を EMANUELI (1927) の微小圧力降下

装置を用いて加えた圧力による乱流効果に基く誤差を（加えた圧力—圧力降下の関係に於ける加えた圧力の零位の外挿によつて）除外して決定した結果、切片の厚さが最大繊維長に達するときの紋孔膜の小孔による流動に対する牽制の惹起によつて水の滲透性が急速に低下することを認め、此現象を応用して最大繊維長を決定した。又同様の方法で（未発表）Alaska cedar と Western red cedar の紋孔膜小孔の平均有効半径（ $16\text{m}\mu$ ）を紋孔膜厚を 1μ として決定し、此の値が先（1932）に決定した電導度の data に一致することを示した。更に空気の滲透性を同様な方法で決定した結果、木材切片における空気の滲透性は空気の関係湿度と木材含水率に係し（1935年の結果によると軟材の構造の3軸方向の夫々における計3種の切片の圧力降下の平方根は含水率20%以下に於ては含水率の減少で直線的に増加するに反して含水率20%以上に於ては含水率の増加で毛管中で凝縮しそれを閉鎖する結果急激に低下する）、此の關係に KELVIN 式を適用して流動に対する有効紋孔膜小孔の大きさの分布を決定し（未発表）、その $10\text{m}\mu$ 以下のものは木材の構造の3軸のいずれの方向に於ても流動に関して無効である事を認め且 Western white pine の径、切兩切片の平均有効紋孔膜小孔の半径（ $23\text{m}\mu$ ）を決定した。

毛管壁を湿らした表面張力 σ の液を毛管から空気と置換して取り出すに要する圧力 Q と毛管の半径 r との關係は $r = \frac{2\sigma}{Q}$ であつて、この理論にもとづいて種々の纖維素材料の毛管構造を BARTELL & CARPENTER (1923) (collodion 膜の毛管半径 ; $0.3 \sim 0.8\mu$)、McBAIN & KISTLER (1930) (膜の伸張による誤差を除くために空気の代りにイソブチル・アルコールを使用)、BECHHOLD (1934) (イソブチル・アルコールを使用, collodion 膜の毛管半径 ; $0.09 \sim 0.35\mu$)、STAMM (1926, 1932) (木材切片, 紋孔膜小孔の半径, 硬材 ; $0.04 \sim 5.0\mu$, 軟材 ; $0.18 \sim 11\mu$)、BECHHOLD (1934) (毛管流動法と毛管上昇法を併用, 纖維素膜の毛管の大きさの範囲 ; $30 \sim 90\text{m}\mu$) 及び駒形 (1933) (毛管の大きさの範囲, 粗な膜 ; $130 \sim 300\text{m}\mu$, 精な膜 ; $30 \sim 60\text{m}\mu$) 等が研究した。又 POISEUILLE 式と前述の毛管上昇の式とから誘導した LUCAS の理論式 (1918)

$$h^2 = \frac{r\sigma t}{2\eta}$$

(茲に h ; 時間 t における液の上昇した高さ σ ; 液の表面張力 r ; 繊維素材料の毛管上昇に関して等価な均一通直な毛管半径 η ; 液の粘度) を用いて紙の平均毛管半径を種々の液体を用いて SIMMONDS (1933) (水, ハトロ紙 ; $0.01 \sim 0.04 \mu$, 吸取紙 ; $0.1 \sim 0.3 \mu$), PEEK & McLEAN (1934) (水, 瀘紙 ; $4.0 \sim 40 \mu$) 及び FOOTE (1939) (アルコール, 亜硫酸証券用紙 ; $0.155 \sim 0.185 \mu$) 等は決定した。

毛管径の決定法の 1 つとして限外瀘過 (ultrafiltration) が用いられる。然し膜の孔の大きさに対する膜を通過する粒子の大きさの比は界面の動電的乃至吸着の作用によつて 1 以下である (BECHHOLD (1934) $\frac{1}{15} \sim \frac{1}{8}$, ELFORD (1933) $\frac{1}{3} \sim 1$ 及び MORTON (1935) $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{3}$) ので、限外瀘過法は粒子の大きさの決定に適用しうるが、之を逆に毛管径の決定に使用することの合理性は疑わしい。STAMM (1929) は数種の軟材について Hg-ゾルを用いてその孔半径を $4m\mu$ と決定した。

木材の毛管構造の他の 1 つの決定法として、木材中での溶質の拡散が利用されるべきである。STAMM (未発表) は、種々の大きさと形の、且直列並びに並列に連結した木材の毛管を通つての拡散が同様な組織を通つての電流の行為に類似して考察しうるとの概念によつて、軟材の長軸方向及び横断方向の拡散理論式に各種毛管構造の長さ及び有効断面積並びに単位長さ当りの毛管数を入れた。此の式に従つて木材の毛管構造を決定してその値が他の上述の諸法で決定された値とよく一致することを示した。

13 木 材 の 乾 燥

木材の乾燥の過程は溶液で飽和された木材中での溶質の拡散よりも、乾燥に随伴する収縮によつて乾燥勾配の方向における木材の構造単位の大いさにも勾配を生ずる事の他に更に毛管力による液の流動、関係蒸気圧勾配による蒸気の流動及び含水率勾配による結合水の移動の 3 種の異なる移動力 (driving force) が作用すると云う 2 つの事実によつて更に複雑である。

繊維飽和点迄の水分の拡散は、細胞膜を通つての結合水の移動と粗い毛管構造を

通つての水蒸気の移動の2種の異なる移動力を含む為複雑なものである。この複雑さにも拘らず木材の乾燥の解析は見掛上の成功をおさめ、その拡散恒数に関しては TUTTLE (1925), NEWMAN (1932), SHERWOOD & COMINGS (1935), KOLLMANN (1936) 及び LOUGHBOROUGH (未発表) 等の研究がある。更に STILLWELL (1926) 及び MARTLEY (1926) は共に低含水率に於ける水分の移行を研究し、MARTLEY は、拡散恒数が含水率の増加とともに増加することを示した。BATEMANN, HOHF 並びに STAMM (1939) は木材 (Sitka spruce) の乾燥量と乾燥時間の関係及び単位含水率当りの乾燥量と関係湿度、温度、大気圧及び木材の比重との関係を明かにした。最近 STAMM (未発表) は木材乾燥に関する拡散恒数の毛管構造に関する data からの計算法を明かにした。此の方法は材中での溶質の拡散恒数の場合と同様の方法であつて、拡散に関する2種の移動力と同様に更に含水率の変化による毛管構造単位の大いさの変化の考慮を要するもので甚だ複雑である。種々の比重の軟材に関して実験値と此の方法によつた計算値とは非常によく一致した。

繊維飽和点以上の自由水の移動は拡散現象ではないが然し一部に表われる拡散によつて大いに牽制される。完全に飽水された木材の乾燥は表面繊維の紋孔膜の小孔に迄行われ更に前記の KELVIN 式に従う平衡蒸気圧の降下によつて紋孔膜の小孔において一層の蒸発が行われる。気泡を含むところの自然の生材における自由水の移動は、繊維腔胞中の気泡内の蒸気圧とその細胞膜の紋孔膜の小孔の meniscus 上の蒸気圧との関係において図式的に説明したところの HAWLEY (1931) の説によつて合理的に説明される。

14 木 材 の 處 理

木材の保存乃至保護、防火、膨潤阻止並びに化学薬品による乾燥等の処理は (1) 生材中への処理薬剤の拡散 (水溶液中の浸漬、乾燥薬剤での囲包)、(2) 静水圧又は電位差による水溶液中での生材の水の置換、(3) 乾燥又は一部乾燥材への液体の毛管上昇、(4) 真空法を応用した毛管上昇、等によつて行われる。

拡散法 (diffusion method) は、材料が生材であること、処理に長時間を要すること並びに大きい浸漬槽を要する等の缺点はあるが、処理薬剤の浸入に対しての

木材の抵抗が大きい場合には滲透法のあるものよりも繊維直角方向に深く且均一に処理しうる長所をもっている (LOUGHBOROUGH (1939), White oak). 就中, 此の方法は生のベニヤの処理に好都合である (STAMM & SEBORG, Red gum).

木材中の自由液体の滲透は溶質, 蒸気等の拡散の場合に較べて余り明かでない。その理由は, 木材の長軸方向及び横断方向における滲透がいずれも殆ど紋孔膜の小孔の圧力降下によつて行われるものであるにも拘らず, 紋孔膜の小孔が樹種により, 同一樹種に於ても試片により又同一試片においても年輪によつて差異のあることによるものである。長軸方向に於ける滲透に対する抵抗は横軸方向におけるそれに較べて両方向における夫々の単位距離当りの紋孔膜の小孔の存在数に比例して非常に小さく, 平均の比重の木材においてその比は 1 : 100 である。又紋孔膜の小孔の透過性は辺材の場合は心材の場合の 1000 倍も大きい。圧力下での液体の滲透は繊維腔胞中に残存する気泡の著しく大きい抵抗によつて, 非常に高い生材含水率をもつ樹種の辺材長軸方向においてのみ著しい効果を示すに過ぎない。

乾燥又は一部乾燥木材の水溶液又はクレオソートの如き非水溶液での処理は, 単に木材を溶液中に浸漬するか又は圧力下で浸漬することによつて毛管上昇と毛管流動の 2 つの作用の連合によつて行われる。

次に KOLLMANN の論文 (1944) を前記 STAMM の著作と比較すると,

(1) 含有水分の区分 ; STAMM は構造水, 表面吸着 (結合) 水及び毛管凝縮水に区分しているに対して, KOLLMANN は収着機構の差にもとずいて同様に化学 (分子) 収着, 吸着及び毛管凝縮の夫々の範囲に区分している。両者共に指摘している様に之等の各々の含水率の範囲は本質的に明確な区分をなしうるものではないが一応夫々の含水率範囲を, STAMM は 0~3%, 3~10% 及び 10% 以上繊維飽和点迄としているに対して KOLLMANN は 0~6%, 6~15% 及び 15% 以上繊維飽和点迄としている。STAMM は構造水をセルローズの相対する -OH 基間に化学結合された水と定義しているに反して, KOLLMANN は -OH 基の分子力に基づく主とし非晶領域における水和状態を考えていて, その上限における機構的区分が不明瞭である。又 STAMM は標準乾燥状態の繊維素材料において尙略々 1% 以下の結合水をもつこと

を指摘している。吸着水の機構に関して、STAMM は繊維素分子の -OH 基の約 $\frac{1}{4}$ が単層の水分子を吸着するものであるとして、EMMETT & BRUNAUER の単分子層吸着と多分子層吸着の移行点と収着曲線の変曲点が一致すると云う最近の説を支持している（此点 STAMM 自身の明確な結論は見られず不明瞭である）。之に反して KOLLMANN は化学収着の残余の -OH 基によつて水分子が吸着され更にその結果出来た電場の力によつて吸着されるものとした。尙 KOLLMANN の磁場的模型での吸着の説明は興味深い。

(2) 吸着に於ける履歴現象の原因；STAMM は ZSIGMONDY の meniscus の曲率半径の差による説明と URQUHART & WILLIAMS の繊維素分子の 2 次原子価結合の吸着と放出における状態差による理論とを挙げ、前者の説は繊維素材料の如き弾性ゲルには適用しがたいものとして否定した。之に反して KOLLMANN は次の様に述べている。化学収着と吸着の範囲（STAMM の構造水と表面吸着水の範囲）においては URQUHART の説が、毛管凝縮（水）の範囲においては ZSIGMONDY の説が適合する。尙 KOLLMANN は眞の吸着平衡値には放出平衡が合理的であるとしている。

(3) 異方性変形の原因；木材の長軸断面及び横断面における異方性変形の原因に関して、STAMM は夫々フィブリル傾角及び絞孔によるフィブリル傾角の騒乱を指摘している。之に反して KOLLMANN は種々の構造的並に化学的原因を推論している（梶田と中戸は 7 年遅れて (1951) 同じ意見と模型実験の結果とを發表した）。

以上の点が両者の主要な差異である。

以上の諸点に就て KOLLMANN の論文を抄録すると次の通りである。

○木材の収着と膨潤

F. KOLLMANN ; Sorption und Quellung des Holzes,

Naturwissenschaft, Heft 14/26, April Juni S. 121~139 (1944)

1 木材含有水分の区分

木材—水系に於ける収着はその機構の差異に従つて化学収着 (Chemisorption) 又は分子収着 (Molekulare Sorption), 吸着 (Adsorption) 及び毛管凝縮 (Ka-

pillarkondensation) に区分出来る。

(1) 化学収着又は分子収着

木材又は木材中の繊維素の水に対する親和性 (Affinität) の尺度であるところの膨潤熱 (Quellungswärme) は低含水率 (0~6%) において特に高い値を示すものである。此の事実は此の範囲における収着に対して分子力が決定的な役割を演ずることを立証するものである。此の場合膨潤体の分子の作用範囲内における水分子は幾分配向されて——その中の若干は極性によつて——(HALLER & KATZ), 所謂 FREY-WYSSLING (1935) の水和 (Hydration) の状態になる。此の際水の水双極子分子は未飽和の -OH 基によつて方向づけられ, しかもその水双極子が隣りの水分子を更に配向せしめる。そのさい水分子はそれ自体が保有するエネルギーの一部を失い (膨潤熱の発生), 且グルコース分子の格子状配列 (gitterähnlichen Ordnung) に因つて自由界におけるよりもより小さい空間を占める (収着水の容積縮少 (Volumenkontraktion)). 又化学収着の範囲における膨潤体内への流体の浸入は, 例えば 2 種の理想気体の混合や拡散の様に Entropie-Effect 即ち, より小さい蓋然性から, より大きい蓋然性への移行によるものではなく力 (化学反応) によつてなされるものである。化学収着において繊維素基質 (Cellulosegerüst) が不変であるとのレントゲンの立証によつて示される様に, この化学反応は繊維素基質の表面に存在する活性 -OH 基において行われるものである。新しい知識に適合した FREY-WYSSLING の植物細胞膜の微細構造図を併せ考えるとき, 化学収着は比較的多くの活性-OH 基をもつ房状ミセルの存在するミセル基質の疎鬆部で主として行はれるものであつて, 従つてそのさい収着体 (木材) の外部容積の増大 (膨脹) を伴わない筈である。その結果含水率に関する容積又は長さの膨脹曲線は低含水率においては直線ではなく凹面曲線 (含水率軸に対して) で始まるべきものであつて, 此事實は既に精密な実験に於て屢々明かにされている。又木材の引張り強度が含水率約 8% 附近において変曲点を示す現象も又 -OH 基と水分子の化学結合の存在によつてよく説明される。活性 -OH 基の大略の飽和で化学収着は終了するが明瞭な量的の上限を与えない。

Ⅰ (2) 吸 着

木材の静的な内部表面積は $2 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{g}$ である。斯様に大きい内部表面をもつことはミセル基質をもつ膨潤体の特徴である。しかもその内部表面は平面ではなく超顕微鏡的な毛管系 (Capillaresystem) を形成するもので、毛管の直径は $10 \sim 100 \text{ \AA}$ である (EUCHEN, MAKUS & HÜCKEL)。斯様な内部表面における吸着は、LANGMUIR に従うと次の通りである。吸着力は内部表面全体について等しく存するものではなくある特定の場所即ち、吸着体表面の未飽和原子価の残存するところに於てはその他の場所よりもより強く作用する。他方、既に収着された物質が電場を形成しその電気力によつて更に水分子を吸着する。従つて吸着に於ける差異は内部表面積の大小に歸着し、内部表面積の大小はエネルギー状態の差異を生ずるので全体として統計的意味をもつことになる。吸着等温曲線 (Adsorptionsisotherme) で示される様に吸着は発熱 (吸着熱 (Adsorptionswärme)) 反応であつて、此の熱は吸着ポテンシャル (Adsorptionspotential) 即ち、気体 1 mol を外界から吸着層に持ち来すに要する仕事である。尤も木材の様に極めて錯綜した組織においては吸着と化学収着とを明かに区分することは不可能である。

木材の水分収着の観察のさいに細胞膜の微細構造に注目すべきであつて、それと吸着との関連は模型的に次の様に考察される。即ち、磁化された鉄針金片 (纖維素巨大分子) が平行に密に束ねられ (結晶領域) その束より突き出た針金片 (房状ミセル) の空間 (非晶領域) には多孔質の毛氈 (網状リグニン化合物) が詰められている模型を考える。今、模型 (木材) に小鉄片 (水双極子分子) を近ずけると小鉄片は磁性をもっている鉄針金の引力 (吸着力) で毛氈の間隙をこえて作用場 (吸着面) に引寄せられその面 (内部表面 = 吸着面) 上の引力を飽和させる迄多数の小鉄片を定着 (吸着) する。斯様にして定着された鉄片層 (吸着層 = 吸着水) は鉄針金束の相互間隔 (ミセル間隔) を拡めその結果外部容積の増大 (膨脹) を招来する。本模型は例えばリグニンが——本質的に纖維素よりも吸着力は弱いが——水蒸気を吸収することを考えていない様に完全に自然條件を充していない。

(3) 毛 管 凝 縮

湿らない液体（ベンゾール，ベンジン，エチルエーテル及びアセトン）の木材の吸着等温曲線は上方に向つて凸面に曲り飽和圧において水平切線となつて最高値に達するに反して，水の吸着等温曲線は蒸気圧が飽和圧に近づくに従つて再び強く上昇し，この附近の微分収着量は無限大となる．後者の場合，飽和圧に近づくに従つて凝縮は吸着力によらないで他の力（毛管力）によつて行われる．此の現象は木材その他の繊維素物質の如き多孔体に於て特に重要であり之を毛管凝縮と云ふ．高分子（mehrfachmolekul）はその狭い毛管内において吸着層を一般よりも容易に形成するが，然し吸着力の作用範囲は極めて狭く且毛管の太さは水分子の太さ（ $3.2 \times 10^{-8} \text{cm}$ ）に対して相当に大きいので毛管凝縮に対する熱力学的取扱いが可能となつて来る．

今，完全に湿つた壁をもつ円筒型毛管を仮定するとき，界面に於ける小滴の液体の蒸気圧の平衡に関する THOMSON (KELVIN) 式から meniskus をもつ毛管の半径 r は

$$r = - \frac{2 \sigma v}{RT \ln \frac{p}{p_0}} = - \frac{2 \sigma M}{\zeta RT \ln \frac{p}{p_0}}$$

（茲に σ ；液の表面張力 v ；液の分子容 R ；気体恒数 T ；絶対温度

p ；毛管内における蒸気圧 p_0 ；飽和蒸気圧 M ；液の分子量 ζ ；液の比重）

上式に於いて，毛管内の界面は蒸気に対して凹面 meniskus をつくり且自由水面よりも低い蒸気圧であることが了解される．尙与えられた蒸気圧（ p/p_0 ，温度； 23°C ）の下で毛管凝縮を起す毛管半径の上限値を表示した．この表から次の関係が見られる．即ち，A 木材中の腔胞組織（Hohlraumssystem）は顕微鏡的大いさから亜顕微鏡的大いさにいたる迄（細胞腔； 10^{-4}cm ，紋孔膜の小孔； $2 \cdot 10^{-6} \text{cm}$ 及びミセル間隙； $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{cm}$ ）の毛管を無数に含んでおり，毛管が細い程益々低い蒸気圧で凝縮水をもちうる．B 毛管半径が分子の大いさと同大又はそれよりも小さいとき，斯かる小さい毛管においてはもはや THOMSON 式が適用されない．従つて斯様な場合には毛管凝縮は適合せず吸着又は化学収着が考えられる．

p/p ₀ (%)	r (cm)
100	∞
99.9	$1.06 \cdot 10^{-4}$
99.5	$2.16 \cdot 10^{-5}$
99.0	$1.06 \cdot 10^{-5}$
95.0	$2.06 \cdot 10^{-6}$
90	$1.01 \cdot 10^{-6}$
80	$4.78 \cdot 10^{-7}$
70	$3.05 \cdot 10^{-7}$
60	$2.08 \cdot 10^{-7}$
50	$1.54 \cdot 10^{-7}$
40	$1.16 \cdot 10^{-7}$
30	$8.85 \cdot 10^{-8}$

水蒸気の毛管凝縮の可能な毛管最小直径は、水分子が毛管壁面において密な3重層をつくるとき 17.8\AA と算定される。この毛管半径 (8.9\AA) に適合した関係蒸気圧は約 0.3 である。室温、湿度30%での木材平衡含水率は 0.07~0.08kg/kg となる。毛管凝縮の近似的下限含水率は15%である。

木材細胞膜の平均化学的組成は樹種よつて余り差がないに反して、その微細構造は可成り差がある。この事実にもとずいて化学収着と吸着の範囲は樹種による差が少いに反して、毛管凝縮の範囲においては従つて収着の上限値は樹種によつて著しく変動する。飽和水蒸気での平衡最低含水率即ち、繊維飽和含水率(Fasersättigungsfeuchtigkeit)

は 0.24~0.35kg/kg に亘り特に多孔質の根材に於ては 0.50kg/kg と云う著しく高い値を示している。収着の上限値が樹種によつて斯様に著しい差がある事他の原因として心材化の差異も指摘されている。

2 収着に於ける履歴現象の原因

木材-水系に於ける収着の履歴現象の原因は次の2つに分けて考えられる。即ち、

(1) 化学収着及び吸着の範囲に於ける原因

U. QUHART によると、繊維素の -OH 基は化学収着のさいにその結合力を飽和されるが、乾燥されると再度自由となり繊維素分子を互いに平行に近すけ、その未飽和の原子価は隣接する分子相互において最大限に飽和し合う様に努めるがそのさい糸状分子の惰性によつて最低のポテンシャル・エネルギー迄には少しく到達しない。勿論繊維素の乾燥が益々強く行われる(外部より多くのエネルギーを加える)ときポテンシャル・エネルギーの最低に位置する分子が益々多くなつて終に絶乾状態に達する、収着の場合にも -OH 基と水との完全な飽和に逆う糸状分子の惰性は存するが、然し同じ蒸気圧の下において糸状分子の惰性は水との結合のさい(Adsorption)よりも水の除去のさい(Desorption)の方がより大きい。上述の場合と同様に分

子の惰性によつて惹起されるところの含水率約 8%以下の含水率の減少による引張り強度の低下の説明や、又高温度処理による吸湿性の低下の本質的な原因として隣接繊維素分子の -OH 基相互間におけるエーテル橋 (Ätherbrücken) の形成等をも理解する。

(2) 毛管凝縮の範囲に於ける原因

此の含水率の範囲においては、ZSIGMONDY の理論で完全に説明出来る。即ち、放出のさいには亜顕微鏡的毛管の壁が湿つており従つてその抗湿性が比較的大きい。その結果凹面 Meniskus の彎曲半径は比較的小さい。之に較べて吸着のさいには毛管壁の抗湿性は比較的小さいので比較的大きい彎曲半径の且面積の比較的小さい凹面 Meniskus を形成する。この両者の表面彎曲の差から毛管内の蒸気張力の差を招来し、従つて同一材料及び含水率に関して放出のさいには吸着のさいよりも平衡蒸気張力がより低いこととなる。飽和蒸気圧において吸着と放出の両曲線が一致する事実も又、THOMSON 式によると Meniskus の彎曲半径は蒸気圧が高い程大きいので、ZSIGMONDY の理論とよく一致する。PIDGEON & MAASS は ZSIGMONDY の説を支持して、著しく湿つた木材を含水率約 3%迄乾燥し次に之に再度適度の水蒸気を与えたときに履歴現象の表われないことで実証した。此の場合毛管壁は吸着のさいに尙湿つていて放出のさいと同じ Meniskus 形成するものである。

“眞の吸湿平衡 (wahres hygroskopisches Gleichgewicht)” は水がミセル間隙に於て本来の界面を形成するところの放湿平衡である。

3 異方性變形の原因

長軸断面における異方性變形は螺旋フィブリルの上昇角で一応計算されるが、更に細胞膜の螺旋構造が交叉している事に因る阻止作用 (Sperrwirkung) にもその原因があると思われる。然し横断面における異方性變形に関しては阻止作用だけでは明かに説明出来ない。更に材の構造上の密度の差、及び既に FREY-WYSSLING も指摘しているところの化学的性質をも検討しなければならない。又細胞膜の構成成分の厚さと膨潤力は考えるべき問題である。

○自然及び拘束下における繊維素の収着と膨潤

W. W. BARKAS : Sorption and Swelling of Cellulose under natural and imposed Rectraints.

Proc. Tect. Sect. Paper Maker's Assoc.

Gt. Brit. & Iseland 28 189 (1947)

Chem. Abst. Vol. 43, 4009 (1949)

繊維素分子乃至ミセルの構造及び鎖状分子の吸湿性の理由を概説し、木綿、木材及び紙に見られる様な天然材料の収着及び膨潤が説明してある。蒸気圧の増加に伴う収着及び膨潤が加えられている応力に影響されるべき事を証明し得るとし、内外因によつて生ずる拘束の影響が論ぜられている。可塑性材料の場合、応力に対する収着の感応度 (sensitivity) は繊維に見られる収着履歴の一応の説明を裏書きしている。蒸気圧、含水率、膨潤及び加えられた各方向の応力間の関係を決定する式を挙げ、それ等の式は膨潤性材料の弾性係数の計算や実際の条件下のそれ等の性質を予断するのに利用しうるものである。

○木材の細胞膜材料の収着、膨潤並びに弾性係数

W. W. BARKAS ; Sorption, Swelling and Elastic Constants of the Cell-Wall material in Wood,

Trans. Farad. Soc. 42B 137 (1948)

Chem. Abst. Vol. 43, 4009 (1949)

吸湿性材料の弾性的諸性質に関する定量的な知見はそれ等の材料の収着及び膨潤に関する data から推論される。膨潤応力の数学的理論や弾性係数の計算が論ぜられていて、その理論は例えば無処理材と膜を構成している物質の弾性係数の計算に用いられている。膨潤応力理論の若干の結果——例えば収着履歴、乾燥に際しての毛管空隙の不安定性、飽和蒸気圧における吸着水分量の極限值——が論ぜられている。

終りに当り、高閣の上有益な御教示を賜わつた梶田教授、並びに御指導を頂いた京大化研館研究室の諸氏に謝意を表する。